

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-075147

(43)Date of publication of application : 11.05.1982

(51)Int.Cl. B01J 35/10
B01J 23/31
B01J 23/88
B01J 27/02
// C07C120/14
C07C121/32

(21)Application number : 55- (71)Applicant : UBE IND LTD
150151

(22)Date of filing : 28.10.1980 (72)Inventor : ODAN KYOJI
HIDAKA MIKIO
KURATO TOSHIO

(54) CATALYST FOR PRODUCTION OF ACRYLONITRILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the yield and abrasion resistance of a catalyst for production of acrylonitrile by forming the same of silica and specific atom ratios of compositions such as Mo-Bi-Sb-X_n, Ba-O system, etc. and specifying pore distributions and specific surface areas.

CONSTITUTION: 40W60wt% silica as SiO₂ and 60W40wt% composition expressed by Moa-Bib-Sbc-IId-Xe-Of are mixed. In the composition, the formula II is Zn and Ba, X is ≥one kind of Co, Te, V, Ni, Fe, and when (a) is 10 (atom number), there are contained 0.1W20(b), 0.01W10(c), 0.01W10(d), 0.01W15(e), and usually 30W80(f). The slurry of such mixture is sprayed and dried to microparticles, which are calcined in an oxygen-contg. gaseous atmosphere, whereby the catalyst consisting of 100W500 μ m average pore radii of surface, 0.2W0.5cc/g total pore volume and 20W502/g specific surface area is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—75147

⑥ Int. Cl.³
B 01 J 35/10
23/31
23/88
27/02
// C 07 C 120/14
121/32

識別記号

庁内整理番号
7624—4G
7624—4G
6674—4G
7059—4G
7731—4H
7731—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ アクリロニトリル製造用触媒

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

① 特 願 昭55—150151

⑦ 発 明 者 蔵藤敏雄

② 出 願 昭55(1980)10月28日

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑧ 発 明 者 大段恭二

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑨ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

⑩ 発 明 者 日高幹雄

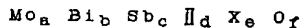
明 細 書

1. 発明の名称

アクリロニトリル製造用触媒

2. 特許請求の範囲

流動床反応器でプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造するために使用する触媒が、 SiO_2 として40～60重量%のシリカと60～40重量%の次の一般組成式、



[この式で、Moはモリブデン、Biはビスマス、Sbはアンチモン、IIは亜鉛および/またはバリウム、Xはコバルト、テルル、バナジウム、ニッケルおよび鉄よりなる群から選択された1種以上の元素およびOは酸素を示し、添字のa、b、c、d、eおよびfは原子数を示し、aを1.0と固定すると、bは0.1～2.0、cは0.01～1.0、dは0.01～1.0、eは0.01～1.5で、fは酸素以外の前記各元素の原子価からおのずと定まる値で、通常30～80の値をとる。]
で表わされる組成物とからなっており、その表面

に細孔を有し、平均細孔半径が100～500Å、全細孔容積が0.2～0.5cc/gで、比表面積が20～50m²/gであることを特徴とするアクリロニトリル製造用触媒。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、流動床反応器でプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造するために使用するアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

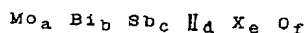
さらに詳しくは、この発明は、アクリロニトリルを高収率で製造することができる耐摩耗性の改良された流動床反応器で使用するアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

従来、固定床反応器、流動床反応器などでプロピレンをアンモオキシデーションしてアクリロニトリルを製造する方法はよく知られており、その際に使用する触媒についても特公昭36-5870号公報(USP. 2904580)においてリンモリブデン酸ビスマス(P-Mo-Bi-O)系触媒が提案されて以来、多数の触媒が提案されている。

しかしながら従来提案されている触媒を使用し、流動床反応器でプロピレンのアンモキシデーションを行なった場合は、一般的に触媒粒子の摩耗損失が著しく、またアクリロニトリルの収率も固定床でアンモキシデーションした場合よりもはるかに低い。特にモリブデンピスマスおよびアンチモンを必須成分とする触媒は、モリブデンアンチモンなどが反応中に昇華逃散し、活性および選択性が悪くなるだけでなく、経時的な物性変化がみられ、触媒粒子の膨脹によって、耐摩耗性が著しく損われ、触媒寿命も短いという難点がある。

また、従来提案されているモリブデン、ピスマス、鉄およびコバルト（ニッケル）を必須成分として含有する触媒の中には比較的高いアクリロニトリル収率を与えるものもあるが、流動床反応器で使用した場合の触媒粒子の耐摩耗性およびアクリロニトリル収率は十分とはいえず、また比較的高い反応温度を必要としたり、比較的に長い接触時間を必要としたりするという難点があった。

60重量%好ましくは45~55重量%のシリカと60~40重量%好ましくは55~45重量%の次の一般組成式、



[この式で、Moはモリブデン、Biはピスマス、Sbはアンチモン、IIは亜鉛および/またはバリウム、Xはコバルト、テルル、バナジウム、ニッケルおよび鉄よりなる群から選択された1種以上の元素およびOは酸素を示し、添字のa、b、c、d、eおよびfは原子数を示し、aを1.0と固定すると、bは0.1~2.0、好ましくは0.2~1.0、cは0.01~1.0、好ましくは0.1~7、dは0.01~1.0、好ましくは0.1~7、eは0.01~1.5、好ましくは0.5~1.0で、fは酸素以外の前記各元素の原子価からおのずと定まる値で、通常30~80の値をとる。]

で表わされる組成物とからなっており、その表面に細孔を有し、平均細孔半径が100~500Å、好ましくは150~400Å、全細孔容積が0.2~0.5 cc/g、好ましくは0.3~0.45 cc/gで、

また特公昭47-18722号公報、特公昭47-18723号公報、特公昭52-10431号公報などには、耐摩耗性の改良されたアンチモンを含有する触媒やタングステンと鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどを含有する触媒についての提案がなされているが、流動床反応器でのプロピレンのアンモキシデーションにおけるアクリロニトリル収率はそれほど高くない。

この発明者らは、(1)前述した従来公知のアクリロニトリル製造用触媒の難点を改良することができ、(2)比較的低い反応温度および短い接触時間で高収率でアクリロニトリルを製造することができ、(3)プロピレンを流動床反応器でアンモキシデーションしてアクリロニトリルを製造するために使用する耐摩耗性のすぐれた触媒を開発することを目的として鋭意研究を行なった結果、この発明に到達した。

この発明は、流動床反応器でプロピレンをアンモキシデーションしてアクリロニトリルを製造するために使用する触媒が、 SiO_2 として40~

比表面積が20~50 m^2/g 、好ましくは25~45 m^2/g であることを特徴とするアクリロニトリル製造用触媒に関するものである。

この明細書において、平均細孔半径(Å)および全細孔容積(cc/g)は、水銀圧入法、詳しくはデイトラメーター（膨脹計）に試料（触媒）0.5gを入れ、真空ポンプで $2 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$ 以下に脱気した後、水銀を注入し、次いでデイトラメーターをオートクレーブに装填し、常圧から徐々に1500 Kg/cm^2 （ゲージ）まで圧力をかけて水銀液面の低下を追跡し、圧力と水銀液面の変化（水銀の体積の減少）から細孔分布を測定し、平均細孔半径および全細孔容積を求める方法で測定した値である。また比表面積(m^2/g)は、窒素ガス吸着方法によるBET法で測定、算出した値である。

この発明においては、特に触媒を構成する各成分元素の割合（触媒組成）と触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積が重要であり、これらのいずれかでも前記範囲外になるとこの発明の目

的を達成することが困難になってくる。例えば、触媒が前記一般組成式において、モリブデン10原子に対しビスマス(Bi)が20原子よりも多いものであると、プロピレンの反応率は低い。またモリブデン10原子に対してアンチモン(Sb)が0.01原子よりも少ないとアクリロニトリルの選択率は低く、また亜鉛および/またはバリウムは、これがモリブデン10原子に対して0.01原子より少なかったり、10原子より多くても耐摩耗性の低下は特に認められないが、プロピレンの反応率が低下する。またモリブデン10原子に対してX成分であるコバルト、テルル、バナジウム、ニッケル、および鉄などが15原子よりも多いと、アクリロニトリルの収率が低い。前記X成分は1種でも複数種でもこの発明の目的を達成できる。

また、触媒が前記一般組成式で表わされるものであっても、触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積が前記範囲を外れると、プロピレンの反応率が低下したり、アクリロニトリルの選択率が低下したり、また耐摩耗性が低下したりして

結局この発明の目的を達成することが困難になる。また触媒中のシリカが SiO_2 として40重量%よりも少ないと耐摩耗性が十分でなく、60重量%よりも多くなるとプロピレンの反応率とアクリロニトリルの選択率、特にアクリロニトリルの選択率が低くなるので適当ではない。

この発明の流動床反応器で好適に使用されるアクリロニトリル製造用触媒は、次の触媒製造方法で製造することができる。

触媒が SiO_2 として40~60重量%のシリカと60~40重量%の前記一般組成式で表わされる組成物とからなるような割合でシリカゾルおよび前記一般組成式の触媒を構成する各成分元素を含有する化合物を、水の存在下で30~70℃、好ましくは40~60℃で混合し、前記温度に保持されたpH値が4以下、好ましくは2以下のスラリーを調製し、スラリーを噴霧乾燥して微小粒子、好ましくは4.0~8.0 μ 、特に5.0~7.0 μ の平均径を有する微小粒子にした後、酸素含有ガス雰囲気下で500~700℃、好ましくは550

~650℃で焼成すると表面に細孔を有する目的とする触媒が得られる。焼成時間は一般には1~30時間、好ましくは5~15時間が適当である。

前記触媒の製造方法において、各成分元素を含有する化合物としては、一般に知られている各成分元素の硝酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、有機酸塩、塩酸塩などの塩や酸化物のいずれでも使用できるが、噴霧乾燥に最も適した性状のスラリーを調製するためにはできるだけ水、硝酸、アンモニア水などに可溶性のものか、水に対する分散性のよい酸化物、焼成時に熱分解する化合物などを使用するのが好ましい。好ましい各成分元素を含有する化合物の具体例としては、例えばモリブデン酸アンモニウム、硝酸ビスマス、三酸化アンチモン、硝酸亜鉛、硝酸バリウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸鉄、酸化テルル、メタバナジン酸アンモニウムなどを挙げるができる。また各成分元素を含有する化合物はあらかじめ水、硝酸、アンモニア水などに溶解または分散懸濁させて使用するのが好ましい。各成分元素を含有す

る化合物、好ましくは各成分元素を含有する化合物の溶液およびシリカゾルを混合するにあたっての混合順序は特に制限されないが、シリカゾルはpH値が4以下、好ましくは2以下に調整された各成分元素を含有する化合物の溶液または混合溶液に添加混合するのがよい。シリカゾルを混合するときのpH値が大きすぎるとスラリー中に凝固物が生じ、噴霧乾燥に適さなくなる。

また前記触媒の製造方法において、混合温度が30℃よりも低いと各成分元素を含有する化合物の溶解度が低く、噴霧乾燥に適したスラリーの調製が困難になり、噴霧乾燥によって得られる微小粒子の粒径のバラツキが大きくなる。また混合温度が70℃よりも高いと噴霧乾燥によって得られた微小粒子を焼成するとき粒子同志の固結が生じ易いだけでなく、焼成によって得られる触媒の平均細孔半径がこの発明の範囲外のものになり易く、また低いアクリロニトリル収率しか示さないような触媒になってしまうので適当ではない。またスラリーのpH値が4よりも大きくなると、pH

値が大きくなるに従ってスラリーの性状が噴霧乾燥に適さなくなり、また得られる触媒の形状も歪になったりして形状的な欠陥が生じ、耐摩耗性の悪い触媒になってしまうので適当ではない。またスラリー濃度は10～35重量％、好ましくは15～30重量％が適当である。スラリー濃度が低すぎると多量の水分を蒸発させるための熱が必要となり、またスラリー濃度が高すぎると噴霧乾燥に適しない。またスラリーは前記30～70℃、好ましくは40～60℃、pH値4以下、好ましくは2以下で1～30時間、好ましくは2～10時間攪拌熟成するのが適当である。pH値の調整には硝酸、アンモニア水などを適宜使用するのがよい。またスラリーの噴霧乾燥は、従来公知の例えば回転円盤型、ノズル型などの噴霧乾燥装置を使用し、常法に従って行ない、スラリーを微小粒子、好ましくは40～80μ、特に50～70μの平均径を有する微小粒子にする。

また前記触媒の製造方法において、スラリーの噴霧乾燥によって得られた微小粒子は、酸素含有

ガス、一般には空気雰囲気下で、前記温度で焼成するが、焼成温度が低すぎると、特にアクリロニトリルの選択率が低く、高すぎるとプロピレンの反応率が低い値しか示さない触媒になってしまうので適当でない。

この発明の流動床反応器で好適に使用されるアクリロニトリル製造用触媒の製造方法は前記のとおりであるが、より具体的に好ましい製造方法の1例を次に示す。

- (A) 所定量のモリブデン酸アンモニウムを所定量の温水に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(A)を調製する。
- (B) 所定量の三酸化アンチモンを所定量の温水に分散懸濁させ、所定の温度に保持した懸濁液(B)を調製する。
- (C) 所定量の硝酸亜鉛および／または硝酸バリウムを所定量の温水に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(C)を調製する。
- (D) 所定量のX成分を含有する化合物を所定量の温水に溶解および／または分散懸濁させ、所定の

温度に保持した溶液および／または懸濁液(D)を調製する。

(E) 所定量の硝酸ビスマス（Bismuth Nitrate）を所定量の希硝酸に溶解させ、所定の温度に保持した溶液(E)を調製する。

(F) 所定量のシリカゾルを所定の温度に保持する。

これら(A)～(F)を30～70℃、好ましくは40～60℃で混合してpH値が4以下、好ましくは2以下のスラリーを調製する。(A)～(F)の混合順序は特に制限されないが、(F)はpH値が前記以下に調製されている(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を混合して生じたスラリーに添加混合するのが好ましい。pH値の調製は適宜硝酸、アンモニア水などを使用して行なう。

次いで前記温度およびpH値にスラリーを保持して、これを噴霧乾燥し、所定の微小粒子にした後、微小粒子を酸素含有ガス雰囲気下で500～700℃、好ましくは550～650℃で焼成すると表面に細孔を有する目的とするモリブデン、ビスマス、アンチモン、亜鉛および／またはバリウム、X成分および酸素からなるシリカ担体に担

持された触媒が得られる。

この発明のアクリロニトリル製造用触媒を使用して流動床反応器でプロピレンのアンモオキシデーションを行なうにあたって、反応温度は380～500℃、好ましくは400～470℃が適当である。反応圧力は一般には常圧であるが、低度の加圧下であってもよい。接触時間は1～10秒、好ましくは2～6秒が適当である。流動床反応器に供給する原料ガスの組成は、プロピレン1モルに対して酸素が1～4モル、好ましくは1.5～3モルで、アンモニアはプロピレン1モルに対して0.5～2モル、好ましくは0.8～1.2モルである。プロピレン、酸素、アンモニアなどは特に高純度である必要はない。酸素は純酸素を窒素で希釈して使用してもよいが、一般には空気を使用するのが経済的で便利である。また固定床反応器で反応を行なう場合に原料ガス一般に添加している水蒸気はあえて添加混合する必要はないが、添加した方がアクリロニトリルの選択率が向上するので流動床反応器で反応を行なう場合も添加した方がよ

い。

この発明のアクリロニトリル製造用触媒の粒径は、一般には40~80 μ 、好ましくは50~70 μ であり、この発明の触媒によると従来の流動床反応器用のアクリロニトリル製造用触媒の難点が著しく改善される。

次に実施例および比較例を示し、この発明をさらに詳細に説明する。

各例において、プロピレンの反応率(%)、アクリロニトリルの選択率(%)およびアクリロニトリルの収率(%)は次の定義に従う。

$$\text{プロピレンの反応率}(\%) = \frac{\text{消費プロピレンのモル数}}{\text{(例) 供給プロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの選択率}(\%) = \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{消費プロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの収率}(\%) = \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{供給プロピレンのモル数}} \times 100$$

また各例において、触媒の平均細孔半径(\AA)および全細孔容積(cc/g)は、水銀圧入法(CARLO ERBA 社製ポロシメーター)で測定した値で、比

約50℃の温水370mlに三酸化アンチモン(Sb_2O_3)9.296gを分散懸濁させ、これを50℃の温度に保持した。………(B液)

約50℃の温水281mlに硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)31.6.2gを溶解させ、これを50℃の温度に保持した。………(C液)

約50℃の温水72mlに硝酸第二鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)8.5.8.8gを溶解させ、これを50℃の温度に保持した。………(D液)

水520mlと60%硝酸50mlとを混合した希硝酸に硝酸ビスマス($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)515.6gを溶解させ、これを50℃の温度に保持した。………(E液)

SiO_2 として30重量%含有するシリカゾル2500gを加温して、これを50℃に保持した。………(F液)

次いで前記温度に保持したB液にC液とD液を混合し、この混合液に、A液とE液とを同時に攪拌下に滴下してpH値を4に調節し、50℃の温度に保持して2時間攪拌後、一夜熟成した。次い

表面積(m^2/g)は窒素ガス吸着方法によるBET法(湯淺電池株式会社製比表面積測定装置)で測定、算出した値である。

また各例において、摩耗損失(%)は、流動接触分解触媒の試験法として知られているテスト、メソッド、フォー、シンセティック、クラッキング、キャタリスツ(Test Method For Synthetic Cracking Catalysts)、アメリカンサイアナミッド社、6/31-4m-1/57記載の方法に準じて行なった値であり、次の定義に従う。

$$\text{摩耗損失}(\%) = \frac{B}{C-A} \times 100$$

(この式において、Aは0~5時間に摩耗逃散した触媒の重量(g)、Bは5~20時間に摩耗逃散した触媒の重量(g)で、Cは試験に供した触媒の重量(g)であり、0は50gとした。)

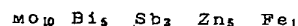
実施例1

約50℃の温水610mlにモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)375.3gを溶解させ、50℃に溶液の温度を保持した。(A液)

で上澄液を取りのぞいた後、硝酸を加えてpH値を1以下にし、F液を加え、2時間、50℃の温度に保持して攪拌して温度50℃のスラリーを得た。

スラリーは前記温度およびpH値を保持して、これをホモジナイザーにより均一化して、回転円盤型の噴霧乾燥装置を使用して常法で噴霧乾燥して微小粒子とした後、230℃で16時間乾燥した。次いで微小粒子は、これを焼成炉に入れ、空気雰囲気下、100℃/hrの昇温速度で加熱し、600℃で10時間焼成して平均粒径が55 μ で表面に細孔を有する触媒を得た。

このようにして得られた触媒の組成(原子比、ただし酸素は省略、以下同様)は、



で、シリカを SiO_2 として50重量%含有する。また触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第1表に示す。

次いで、前記触媒150mlを内径36mm ϕ の流動床反応器に投入し、プロピレン：アンモニア：

空気：水蒸気のモル比が1：1.14：1.206：1の混合ガスを19.22.3 ml/minの流量で流し、接触時間4.68秒、反応温度440℃でアンモオキシデーション反応を行なった。

アンモオキシデーションの結果および触媒の摩耗損失は、第2表に示す。

実施例2～6、

混合溶液およびスラリー調製の温度を40℃（実施例2）および60℃（実施例3）にかえたほかは実施例1と同様の条件で、またシリカゾルの使用量を完成触媒中にSiO₂として45重量%含有するようにかえた（実施例4）ほかは実施例1と同様の条件で、また焼成温度を560℃（実施例5）および650℃（実施例6）にかえたほかは実施例1と同様の条件で、表面に細孔を有する触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は、第1表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および触媒の摩耗損失

は第2表に示す。

実施例7、

C液とD液との混合液にB液を加え、次いでA液、さらにE液を滴下混合したほかは、すなわち混合順序をかえたほかは実施例1と同様の条件で表面に細孔を有する触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第1表に示す。

また実施例1と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および摩耗損失は第2表に示す。

なお第1表中および第4表中のSiO₂含有量（重量%）は、完成触媒中のシリカをSiO₂に換算したものである。

第1表

| 実施例 | 触媒の組成 (原子比、酸素省略) | SiO ₂ 含有量 (重量%) | スラリー 調製温度 (℃) | 焼成温度 (℃) | 平均細孔 半径 (Å) | 全細孔 容積 (cc/g) | 比表面積 (m ² /g) |
|-----|---|----------------------------------|---------------------|-------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1 | Mo _{0.9} Bi _{0.5} Sb _{0.3} Zn _{0.5} Fe _{0.1} | 50 | 50 | 600 | 234 | 0.36 | 39.3 |
| 2 | " | " | 40 | " | 251 | 0.34 | 43.2 |
| 3 | " | " | 60 | " | 205 | 0.38 | 36.5 |
| 4 | " | 45 | 50 | " | 298 | 0.38 | 31.5 |
| 5 | " | 50 | " | 560 | 196 | 0.31 | 46.2 |
| 6 | " | " | " | 650 | 285 | 0.42 | 35.6 |
| 7 | " | " | " | 600 | 245 | 0.39 | 43.5 |

第2表

| 実施例 | プロピレンの 反応率(%) | アクリロニトリルの 選択率(%) | アクリロニトリルの 収率(%) | 摩耗損失 (%) |
|-----|------------------|---------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 96.8 | 87.4 | 84.6 | 0.38 |
| 2 | 97.0 | 86.5 | 83.9 | 0.98 |
| 3 | 95.1 | 86.7 | 82.5 | 1.51 |
| 4 | 96.2 | 86.8 | 83.5 | 1.70 |
| 5 | 98.0 | 83.8 | 82.1 | 1.01 |
| 6 | 92.6 | 87.5 | 81.0 | 1.31 |
| 7 | 96.1 | 86.1 | 82.7 | 0.98 |

実施例 8 ~ 15

実施例 1 と同様の方法で第 3 表に記載の組成の触媒を製造した。なお、バリウム源、コバルト源およびニッケル源としては硝酸塩を、またバナジウム源としてはメタバナジン酸アンモニウム、テルル源としては酸化テルルをそれぞれ使用した。また実施例 11 ~ 15 の完成触媒中のシリカ含有量を SiO_2 として 4.5 重量%にかえたほかは、実施例 1 と同様の条件で触媒を製造した。

触媒の平均孔半径、全細孔容積および比表面積を第 3 表に示す。

また実施例 1 と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および触媒の摩耗損失も第 3 表に示す。

第 3 表

| 実施例 | 触媒の組成 (原子比、重量%) | | | | | | | 平均細孔半径 (Å) | 全細孔容積 (cc/g) | 比表面積 (m ² /g) | プロピレン の反応率 (%) | 720°C の 選択率 (%) | 720°C の 取率 (%) | 摩耗損失 (%) |
|-----|-----------------|----|----|----|---|----|-----|---------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------|
| | Mo | Bi | Sb | II | | X | | | | | | | | |
| 8 | 10 | 6 | 2 | Ba | 4 | Co | 1 | 254 | 0.38 | 3.96 | 94.5 | 87.2 | 82.4 | 1.12 |
| 9 | " | 4 | 3 | Zn | 3 | Ni | 1 | 236 | 0.42 | 4.02 | 95.7 | 87.6 | 83.8 | 1.21 |
| 10 | " | 2 | 4 | Zn | 4 | Co | 4 | 256 | 0.41 | 4.10 | 94.8 | 86.9 | 82.4 | 1.06 |
| 11 | " | 5 | 4 | Ba | 1 | Fe | 1 | 247 | 0.39 | 3.99 | 98.6 | 85.9 | 84.7 | 1.89 |
| 12 | " | 3 | 2 | Zn | 4 | V | 1 | 261 | 0.40 | 4.02 | 96.7 | 87.1 | 84.2 | 1.68 |
| 13 | " | 5 | 3 | Zn | 5 | Fe | 1 | 273 | 0.42 | 3.99 | 96.9 | 86.9 | 84.2 | 1.71 |
| 14 | " | 3 | 2 | Zn | 4 | Fe | 0.5 | 232 | 0.41 | 4.15 | 97.0 | 85.8 | 82.9 | 1.56 |
| 15 | " | " | 1 | Zn | 2 | Co | 1 | 251 | 0.42 | 4.09 | 98.2 | 84.5 | 83.0 | 1.43 |

比較例 1 ~ 5

混合液およびスラリーの調製温度を 80°C にかえた (比較例 1)、スラリーの調製時にアンモニア水を加えてスラリーの pH 値を 7 に調整した (比較例 2)、シリカゾルの使用量を完成触媒中に SiO_2 として 3.5 重量%含有するようにかえた (比較例 3)、シリカゾルの使用量を完成触媒中に SiO_2 として 6.5 重量%含有するようにかえた (比較例 4)、また焼成温度を 450°C にかえた (比較例 5) ほかは、実施例 1 と同様の条件でそれぞれ触媒を製造した。触媒の組成および製造条件は第 4 表のとおりである。

また触媒の平均細孔半径、全細孔容積、および比表面積も第 4 表に示す。

また実施例 1 と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および摩耗損失は第 5 表に示す。

比較例 6 ~ 13

硝酸ビスマス、三酸化アンチモン、硝酸亜鉛などの使用量をかえたり、硝酸第二鉄を使用しな

かったりしたほかは、実施例 1 と同様の条件で、この発明の範囲外の第 4 表に記載の組成の触媒を製造した。

触媒の平均細孔半径、全細孔容積および比表面積は第 4 表に示す。

また実施例 1 と同様の条件でアンモオキシデーション反応を行なった結果および摩耗損失は第 5 表に示す。

第 4 表

| 比較例 | 触媒の組成 (原子比, 重量%) | | | | | SiO ₂ 含有量 (重量%) | スラリー 調製温度 (℃) | 焼成温度 (℃) | 平均細孔 半径 (Å) | 全細孔容積 (cc/g) | 比表面積 (m ² /g) |
|-----|---------------------|----|----|----|------|----------------------------------|---------------------|-------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| | Mo | Bi | Sb | Zn | X | | | | | | |
| 1 | 10 | 5 | 3 | 5 | Fe=1 | 5.0 | 80 | 600 | 90 | 0.456 | 29.9 |
| 2 | " | " | " | " | " | " | 50 | " | 140 | 0.560 | 37.5 |
| 3 | " | " | " | " | " | 3.5 | " | " | 256 | 0.580 | 27.5 |
| 4 | " | " | " | " | " | 6.5 | " | " | 85 | 0.154 | 63.8 |
| 5 | " | " | " | " | " | 5.0 | " | 450 | 193 | 0.395 | 65.8 |
| 6 | " | 0 | " | " | " | " | " | 600 | 253 | 0.356 | 40.5 |
| 7 | " | 5 | 0 | " | " | " | " | " | 256 | 0.358 | 40.8 |
| 8 | " | " | 3 | 0 | " | " | " | " | 238 | 0.375 | 39.8 |
| 9 | " | " | " | 5 | 0 | " | " | " | 265 | 0.385 | 36.8 |
| 10 | " | 25 | " | 1 | Co=1 | " | " | " | 258 | 0.456 | 32.5 |
| 11 | " | 5 | 15 | " | " | " | " | " | 315 | 0.372 | 36.8 |
| 12 | " | " | 5 | 15 | " | " | " | " | 415 | 0.195 | 65.2 |
| 13 | " | " | " | 5 | V=20 | " | " | " | 354 | 0.235 | 35.9 |

第 5 表

| 比較例 | プロピレンの 反応率 (%) | アクリロニトリルの 選択率 (%) | アクリロニトリルの 収率 (%) | 摩耗損失 (%) |
|-----|-------------------|----------------------|---------------------|-------------|
| 1 | 89.6 | 78.0 | 69.9 | 6.23 |
| 2 | 96.8 | 85.4 | 82.7 | 10以上 |
| 3 | 98.5 | 87.6 | 86.3 | 10以上 |
| 4 | 85.3 | 72.1 | 61.5 | 0.38 |
| 5 | 99.8 | 62.1 | 62.0 | 7.20 |
| 6 | 81.2 | 45.4 | 36.9 | 2.51 |
| 7 | 89.5 | 65.7 | 58.8 | 1.56 |
| 8 | 83.2 | 75.6 | 62.8 | 2.01 |
| 9 | 90.3 | 80.2 | 72.4 | 1.98 |
| 10 | 56.0 | 41.5 | 23.2 | 5.27 |
| 11 | 65.1 | 55.1 | 35.8 | 4.50 |
| 12 | 45.4 | 32.1 | 14.5 | 1.85 |
| 13 | 85.6 | 45.1 | 38.6 | 2.85 |